

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-104802

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

③ 公開 昭和62年(1987)5月15日

C 08 F 2/24
B 01 F 17/42

MCB

7102-4J
8317-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

④ 発明の名称 乳化重合用乳化剤

② 特 願 昭61-171816

② 出 願 昭61(1986)7月23日

優先権主張 ② 昭60(1985)7月24日 ③ 日本(JP) ④ 特願 昭60-162055

⑦ 発 明 者 岡 正 史 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内

⑦ 発 明 者 小 宮 薫 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内

⑧ 出 願 人 旭電化工業株式会社 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

⑨ 代 理 人 弁理士 曾我 道照 外3名

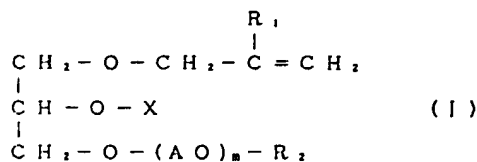
明 細 書

1. 発明の名称

乳化重合用乳化剤

2. 特許請求の範囲

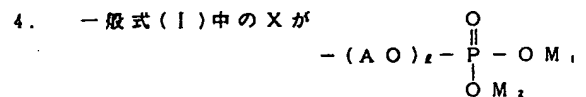
1. 一般式



(式中、Aは炭素数2～4のアルキレン基であり、R₁は水素原子またはメチル基であり、R₂は炭素数8～24の炭化水素基またはアシル基であり、nは0～50の数であり、Xは水素原子、またはノニオンまたはアニオン系の親水基である)で表される、分子内にラジカル重合可能な二重結合をもつ乳化重合用乳化剤。

2. 一般式(I)中のXが $-(AO)_n-H$ (式中、Aは炭素数2～4のアルキレン基であり、nは0～100の数である)である特許請求の範囲第1項記載の乳化重合用乳化剤。

3. 一般式(I)中のXが $-(AO)_l-SO_2M$ (式中、Aは炭素数2～4のアルキレン基であり、lは0～20の数であり、Mは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたは炭素原子数1～4のヒドロキシアルキルアンモニウムである)である特許請求の範囲第1項記載の乳化重合用乳化剤。



(式中、Aは炭素数2～4のアルキレン基であり、lは0～20の数であり、M₁及びM₂は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたは炭素原子数1～4のヒドロキシアルキルアンモニウムであり、M₁及びM₂は異なるものであっても、同一のものであってもよい)である特許請求の範囲第1項記載の乳化重合用乳化剤。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は乳化重合用乳化剤に関する。

〔従来の技術〕

通常、乳化重合では、乳化剤としてアルキル硫酸塩、アルキルベンゼン硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩等のアニオン界面活性剤やポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、アルロニック型界面活性剤等の非イオン性界面活性剤が使用されている。

乳化重合用乳化剤は重合の開始反応や生成反応に関与するだけでなく、生成したエマルジョンの機械的安定性、化学的安定性、凍結安定性及び貯蔵安定性にも関与し、さらにエマルジョンの粒子径、粘性及び起泡性等のエマルジョン物性、フィルム化したときの耐水性、耐候性、接着性、耐熱性等のフィルム物性にも大きな影響を及ぼすことが知られている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、通常の乳化剤を使用して乳化重合したエマルジョンには乳化剤に起因するエマルジョンまたはノニオンまたはアニオン系の親水基である)で表される、分子内にラジカル重合可能な二重結合をもつ乳化重合用乳化剤を提供するにある。

〔作用〕

本発明の乳化重合用乳化剤は分子内にラジカル重合可能な二重結合をもち、重合時に乳化剤として働くだけでなく、モノマーとしてポリマーと化学結合を形成することを特徴とするものである。

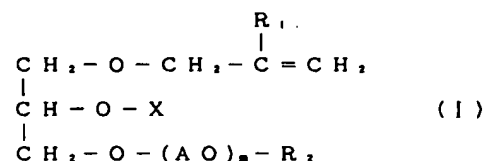
本発明の乳化重合用乳化剤は例えば以下のようにして製造できる。即ち、(メタ)アリルグリシジルエーテル、好ましくはアリルグリシジルエーテルと、一般式 $\text{HO}-(\text{AO})_n-\text{R}_2$ (Ⅱ) (式中、 R_2 は炭素原子数 8～24 の炭素水素基またはアシル基であり、A は炭素原子数 2～4 のアルキレン基で、 n は 0～50、好ましくは 0～20 の数である) で表されるヒドロキシル化合物を、第 3 級アミン、第 4 級アンモニウム塩、三フッ化ホウ素エーテル鉛塩、ホウフッ化亜鉛、四塩化鉛、塩化アルミニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の公知の触媒の存在下、50℃～160℃で 3

の泡立が高くなること、またエマルジョンからフィルムにした場合に乳化剤が遊離の状態ではフィルム中に残るため、接着性、耐水性、耐候性、耐熱性等のフィルム物性の低下などの問題点が指摘されている。

〔問題点を解決するための手段〕

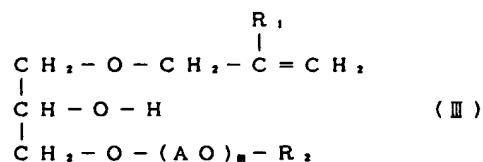
本発明の目的は上記の如き欠点がなく、重合に際して乳化剤として働くと同時にモノマーとして重合体に取り込まれる乳化重合用乳化剤を提供するにある。

従って、本発明は一般式



(式中、A は炭素数 2～4 のアルキレン基であり、 R_1 は水素原子またはメチル基であり、 R_2 は炭素数 8～24 のアルキル基、アルケニル基、アルキルアリール基等の炭化水素基またはアシル基であり、 n は 0～50 の数であり、X は水素原子、ま

時間～20 時間エポキシ基がなくなるまで反応させ、一般式

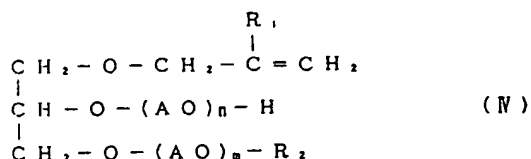


(式中、A、 R_1 、 R_2 及び n は上述と同意義をもつ) の化合物を得る。

一般式 (Ⅱ)、(Ⅲ) 中の R_2 で示される部分に対応するヒドロキシル化合物または酸としては、例えばオクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、エイコサノール等の天然または合成アルコール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ジノニルフェノール等のアルキルフェノール、更にカプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、アラキシン酸等の酸(また

は酸ハロゲン化物、酸無水物等の反応性誘導体が挙げられる。

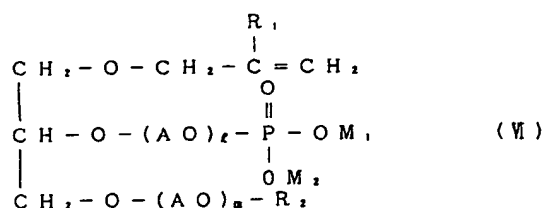
一般式(Ⅲ)の化合物は一般式(Ⅰ)においてX=Hに相当する。一般式(Ⅰ)のXとしてノニオン性の基を有するものを製造する例としては、一般式(Ⅲ)の化合物に炭素原子数2~4のアルキレンオキサイドを水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、三フッ化ホウ素等の触媒存在下で、加圧反応装置を用いて80~160℃で反応させ、一般式



(式中、A、n、R₁及びR₂は上述と同意義をもち、nは1~100の数である)で示される化合物を得る。

使用するアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等を挙げることができる。これらは単独でも、混合して使用してもよい。またブロッ

リ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、炭素原子数1~4のヒドロキシアルキルアンモニウムである)の化合物を得る方法あるいは一般式(Ⅲ)または(Ⅳ)の化合物を五酸化リン、ポリリン酸等を用い、公知の方法でリン酸エステル化して、一般式

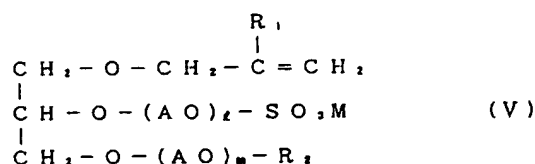


(式中、A、R₁、R₂、n、lは上述と同意義をもち、M₁及びM₂は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムまたは炭素数1~4のヒドロキシアルキルアンモニウムであり、M₁及びM₂は異なるものであっても、同一のものであってもよい)の化合物を得る方法等がある。

尚、上記式(V)及び(VI)中のM、M₁、M₂として好ましいものはアルカリ金属、アンモニウムであり、更に好ましくはナトリウムである。

ク状に付加して使用してもよい。但し、乳化剤としては親水性と疎水性のバランスをとる必要があるが、疎水基を形成するためのヒドロキシル化合物及び酸の種類、並びにアルキレンオキサイドの種類、付加モル数は重合するモノマーの種類によって、その重合反応に適合するように選択される。特に、エチレンオキサイドは親水性を付与する点で重要であり、20~80モル付加することが望ましい。

一般式(Ⅰ)のXとしてアニオン性の基を有するものを製造する例としては一般式(Ⅲ)または(Ⅳ)の化合物を硫酸、無水硫酸、クロロスルホン酸、スルファミン酸等を用い、公知の方法で硫酸エステル化して、一般式



(式中、A、R₁、R₂、nは上述と同意義をもち、lは0~20の数であり、Mは水素原子、アルカ

本発明の乳化重合用乳化剤を使用して乳化重合することができるエチレン性不飽和モノマーには酢酸ビニル等のビニルエステルモノマー、アクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル系モノマー、スチレン等の芳香族系モノマー、エチレン、ブタジエン、クロロプレン等のオレフィン系モノマー、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン含有モノマー等のモノマーを挙げることができるが、使用されるモノマーは上記例には特に限定されるものではなく、また、ポリマー物性の改善のために公知の架橋性モノマーを任意に使用することができる。

本発明の乳化重合用乳化剤を使用して乳化重合を行なう場合の反応温度は0~100℃であり、不活性ガス中で重合開始剤と重合調節剤を加えて反応させることができる。

重合開始剤としては過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶性無機系過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、

ベンゾイルペルオキシド、過酢酸等の有機過酸化物など公知の開始剤が使用でき、これらと亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、硫酸第1鉄等の還元性物性を併用しレドックス重合を行なってもよい。

重合調節剤の使用は任意であるが、使用する場合にはメルカプタン類、ハロゲン化物等の公知の調節剤を用いることができる。

本発明の乳化重合用乳化剤を使用して乳化重合を行なう場合の使用量は重合体の種類、モノマーの組成によって変えることができるが、通常0.1～20重量%(封樹脂エマルジョン固形分)の範囲である。また、本発明の目的の範囲内で通常のアニオン、ノニオン系の界面活性剤を併用することも可能である。

[実施例]

以下に実施例を挙げ、本発明を更に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

(i) 1ℓガラス製4つ口フラスコにノニルフェノ

ール440g、NaOH4.4gを仕込み、105±5℃、10mmHg以下の減圧で30分間脱水を行なった。窒素で常圧に戻し、90℃に冷却し、滴下ロートを用いてアリルグリシジルエーテル228gを滴下した。滴下後、90±5℃で5時間熟成する。

実施例2

(ii) (i)で得られた生成物200gを500mlの

ール440g、NaOH4.4gを仕込み、105±5℃、10mmHg以下の減圧で30分間脱水を行なった。窒素で常圧に戻し、90℃に冷却し、滴下ロートを用いてアリルグリシジルエーテル228gを滴下する。滴下後90±5℃で5時間熟成した。

(ii) (i)で得られた生成物を加圧反応装置に仕込み、エチレンオキサイド40、60、80モル(以下の表中ではそれぞれ40EO、60EO、80EOと記載する)を各々付加させ淡黄色固体の生成物として乳化重合用乳化剤を得た。

実施例3

ノニルフェノールの代わりにドバノール23(三萜油化製、炭素数12、13の混合アルコール)を用い触媒に三フッ化ホウ素エチルエーテル錯体を用いて実施例1と同様の反応を行ない、白色固体のエチレンオキサイド20、40、60モル付加体として乳化重合用乳化剤を合成した。

実施例4

ノニルフェノールの代わりに炭素原子数12～14の2級アルコールのエチレンオキサイド3モル付加物を用いて実施例5と同様の反応を行ない生成物として乳化重合用乳化剤を得た。

実施例5

ノニルフェノールの代わりに炭素数12～14の2級アルコールのエチレンオキサイド3モル付加物を用いて実施例5と同様の反応を行ない生成物として乳化重合用乳化剤を得た。

実施例6

ノニルフェノールの代わりに炭素数12～14の2級アルコールのエチレンオキサイド3モル付加物を用いて実施例5と同様の反応を行ない生成物として乳化重合用乳化剤を得た。

実施例7

ノニルフェノールの代わりに炭素数12～14の2級アルコールのエチレンオキサイド3モル付加物を用いて実施例5と同様の反応を行ない生成物として乳化重

合用乳化剤を得た。

実施例 9

実施例 5-(i) で得られた化合物にエチレンオキサイドを 10 モル付加させ、これをクロロスルホン酸で処理して硫酸エステルを合成した。

実施例 10

(i) ノニルフェノールの代わりにドバノール 23 (三菱油化製、炭素数 12, 13、平均分子量 195) を用いて実施例 5 の (i) と同様の反応を行なった。

(ii) (i) で得られた生成物 200 g を 500 ml のガラス製 4 つ口フラスコに入れ、40℃にて五酸化リン 37 g を投入した。投入後、60℃に加熱して 2 時間反応を行ない、更に 80℃にて 2 時間熟成した。その後、水酸化ナトリウム水溶液で中和し、ソーダ塩として生成物を得た。

実施例 11

アンモニア水溶液を用いて中和した他は実施例 5 と同様にして生成物を得た。

実施例 12

ンを得た。

測定・評価方法

(固形分)

エマルジョン約 1 g を精秤し、105±5℃で 2 時間乾燥した後の乾燥重量を測定して重量%で表す。

(機械安定性)

エマルジョン 50 g をマロン法安定度試験器で 10 kg、1000 rpm の条件で 5 分間回転させ、生成した凝塊物を 100 メッシュの金網でろ過し、ろ過残渣を水で洗浄後、105℃で 2 時間乾燥し、この重量を固形分に対する重量%で表す。

(発泡性)

エマルジョンを水で 2 倍に希釈し、この希釈エマルジョン 20 ml を 100 ml の目盛り付試験管に入れ、10 秒間上下に強振したときの泡高を測定して ml で表示する。

(フィルムの耐水性)

0.2 mm のポリマーフィルムの水浸漬法による白化に要する時間により、◎：1 日以上、○：1

水酸化カリウム水溶液を用いて中和した他は実施例 10 と同様にして生成物を得た。

参考例 1 (乳化重合用乳化剤使用例)

実施例 1～12 で得られた乳化重合用乳化剤を用いて、アクリル酸エチルをモノマーとして乳化重合反応を行なった。得られた重合体エマルジョンについて、その固形分、機械安定性、発泡性及び重合体エマルジョンから得られるポリマーフィルムについて耐水性を測定した。その結果を第 1 表及び第 2 表に示す。

重合方法

還流冷却器、攪拌器、滴下ロート及び温度計を備えた反応容器に水 120 g を仕込み、系内を窒素ガスで置換した。別にアクリル酸エチル 80 g に乳化重合用乳化剤 4 g を溶解し、このうちの 8.4 g と過硫酸カリウム 0.08 g、亜硫酸水素ナトリウム 0.04 g を反応容器に加え、50℃で重合を開始した。そして残りのモノマー・乳化重合用乳化剤混合物を 2 時間にわたって反応器内に連続的に滴下し、滴下終了後 2 時間熟成しエマルジョ

時間以上、×：1 時間未満という基準で評価する。

第 1 表

	固形分	機械安定性(%)	発泡性(ml)			耐水性
			直後	1分後	5分後	
実施例1	40EO	22.3	33	18	15	◎
	60EO	24.2	36	17	15	○
	80EO	18.9	33	17	14	◎
実施例2	20EO	16.4	35	19	19	○
	40EO	23.4	32	18	11	◎
	60EO	24.6	32	19	12	◎
実施例3	40EO	25.6	35	25	20	◎
	60EO	22.3	34	26	21	○
		40.9	16.4	30	19	14
比較例(*)	40.3	31.6	50	40	35	×

(*)ノニルフェノール40EO

参考例2(乳化重合用乳化剤使用例)

実施例1～12で得られた乳化重合用乳化剤を用い、スチレン、アクリル酸ブチル(重量比1/1)をモノマーとして参考例1と同様の方法で乳化重合を行ない、凝集物の少ない安定したエマルジョンを得た。その結果を第3表及び第4表に示す。

第 2 表

	固形分	機械安定性(%)	発泡性(ml)			耐水性
			直後	1分後	5分後	
実施例5	41.2	20.4	40	28	15	◎
実施例6	39.2	19.7	42	29	17	◎
実施例7	40.6	17.6	45	32	14	◎
実施例8	41.1	18.4	40	28	18	◎
実施例9	41.0	17.4	40	30	16	◎
実施例10	40.8	18.1	41	29	15	◎
実施例11	41.1	19.8	40	28	14	◎
実施例12	40.9	18.5	42	30	15	◎
比較例(*)	40.8	25.4	58	50	40	×

(*)アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ

第 3 表

	固形分	機械安定性(%)	発泡性(ml)			耐水性
			直後	1分後	5分後	
実施例1	40EO	16.4	38	22	10	◎
	60EO	17.2	37	22	15	◎
	80EO	21.2	39	20	16	◎
実施例2	20EO	22.3	39	23	15	◎
	40EO	19.2	35	21	16	◎
	60EO	20.3	38	22	19	◎
実施例3	40EO	17.7	45	19	11	◎
	60EO	18.5	43	22	18	◎
	40.2	21.3	41	21	10	◎
比較例(*)	39.3	34.7	53	43	32	×

(*)ノニルフェノール40EO

第 4 表

	固形分	機械安定性(%)	発泡性(ml)			耐水性
			直後	1分後	5分後	
実施例5	39.5	15.4	48	27	12	◎
実施例6	40.7	10.3	45	25	9	◎
実施例7	39.9	12.7	46	25	13	◎
実施例8	40.9	16.4	50	29	14	◎
実施例9	41.0	9.6	45	26	14	◎
実施例10	40.2	10.1	47	26	15	◎
実施例11	40.3	13.7	48	27	14	◎
実施例12	41.0	11.2	46	25	15	◎
比較例(*)	40.4	28.2	60	48	36	×

(*)アルギルベンゼンスルホン酸ソーダ

〔発明の効果〕

本発明の乳化重合用乳化剤を使用して造られたエマルジョンは乳化剤分子がポリマー分子と化学結合しているためにポリマーフィルムの接着性、耐水性、耐候性及び耐熱性等のポリマー物性を低下させず、エマルジョンの泡立ちも低い。

また、エマルジョンを凝集させ、ポリマーをろ別し、ろ液から未反応モノマーを蒸発回収除去した後、有機物量を測定するために化学的酸素要求量(COD)を測定したが、ほとんどゼロであり、使用した乳化重合用乳化剤はポリマー中に含まれ排水処理の必要がないことがわかった。

更に、固形分%で明らかな如く本発明の乳化重合用乳化剤は重合禁止剂的に挙動することは殆どなく、ポリマーの収率を低下させることが殆どない。

特許出願人 旭電化工業株式会社

代理人 曾我道照

